ÜBER DIE EINWIRKUNG

VON

CHLOR AUF CARBONYLAMIDOPHENOL

UND

DERIVATE DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. JULIUS - MAXIMILIANS - UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

RICHARD JACOBY

AUS

PERLEBERG (BRANDENBURG).

SCHWERIN.

BÄRENSPRUNGSCHE HOFBUCHDRUCKEREI.

1886.

UBER DIE EINWIRKUNG

VON

CHLOR AUF CARBONYLAMIDOPHENOL

UND

DERIVATE DESSELBEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. JULIUS - MAXIMILIANS - UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VORGELEGT VON

RICHARD JACOBY

AUS

PERLEBERG (BRANDENBURG).

SCHWERIN.

BÄRENSPRUNGSCHE HOFBUCHDRUCKEREI.

1886.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549819_0100

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung des Herrn Hofrath Professor Dr. *R. Schmitt* im organisch-chemischen Laboratorium des k. sächsischen Polytechnikum-Dresden ausgeführt. Ich spreche meinem verehrten Lehrer für die mir in so hohem Grade erwiesene Theilnahme und Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Das Carbonylamidophenol wurde zuerst von E. Groenvik dargestellt; es resultirte beim Erhitzen des »Metaoxyphenylurethan« auf 200°. (Bull. soc. chim. N. S. 25, 177, cf. Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie 1876, pag. 747.) Groenvik betrachtete es als Oxycarbanil und erläuterte die Reaktion durch die Gleichung:

$$CO \begin{cases} NH \,.\, C_6\, H_4 \,.\, OH \\ O \,.\, C_2\, H_5 \end{cases} = C_2\, H_5 \,.\, OH + CO : N \,.\, C_6\, H_4 \,.\, OH.$$

Er beschrieb bereits einige der wichtigeren Eigenschaften dieser Substanz: die Löslichkeit in alkalischen Flüssigkeiten, die Neutralität gegen Salzsäure und Ammoniak, die Rückbildung von Amidophenol durch wässriges Ammoniak bei 160° — und erwähnte unter anderem ein Silbersalz, dem er seiner Auffassung gemäss die Formel CO : N . C_6 H_4 . OAg beilegte. —

Mit der Frage nach der Constitution der interessanten Verbindung, welche nun auch durch Erhitzen von O-Oxyphenylharnstoff gewonnen ward, beschäftigte sich später F. A. Kalckhoff. (Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft XVI, 1825.) Für ihn ist durch die Analogie des Entstehens, der Zusammensetzung und des Gesammtverhaltens die Ähnlichkeit des »Oxycarbamidophenol« mit dem eingehender studirten »Thiocarbamidophenol« ausser Zweifel gestellt. In letzterem aber habe sich das Hydroxyl des Amidophenol an der Reaktion betheiligt und die Bildung eines Anhydroderivates veranlasst. Von den für diese Verbindung möglichen Constitutionsformeln:

$C_6H_4 \begin{cases} O \\ NH \end{cases} > CS$ $\qquad$ $C_6H_4 \begin{cases} O \\ N \end{cases} > C(SH)$

sei die zweite an und für sich wahrscheinlich wegen der Analogie mit den schon bekannten Anhydrokörpern, sie werde zur Gewissheit erhoben durch die Alkalilöslichkeit, die Fähigkeit, ein beständiges Silbersalz zu bilden. Dem entsprechend führt denn dieser Forscher für das »Oxycarbamidophenol« das Symbol:

$C_6H_4 \begin{cases} O \\ N \end{cases} > C(OH)$ ein. —

R. Schmitt erhielt das Carbonylamidophenol als Produkt der Umsetzung von O-Amidophenol mit Chlorkohlenoxyd. Mittheilung ist über diese Beobachtung bisher nicht gemacht worden. —

Man verfährt zur Bereitung am besten in der Weise, dass man gasförmiges Phosgen auf das völlig trockene und feinst gepulverte, in trocknem Benzol durch dauerndes Schütteln in der Schwebe gehaltene O-Amidophenol so lange einwirken lässt, als eine Temperaturerhöhung bemerkbar ist. Nach dem Abtreiben des Benzol auf dem Wasserbade wird die dunkle Masse in der ausreichenden Menge siedenden Wassers gelöst, die Lösung von harziger Substanz, welche sich stets in grösserer oder geringerer Quantität vorfindet, geschieden und nach Zusatz von etwas Zinnchlorür noch einige Minuten im Sieden erhalten: so fallen die Verunreinigungen in Gestalt eines grau-weissen Niederschlags; aus dem fast farblosen Filtrat krystallisirt das Carbonylamidophenol in Tafeln, welche einen schwachen Stich ins Rosa zeigen. Der Process wird durch folgende Gleichung interpretirt:

$$CO\,Cl_2 + 3\,C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ OH \end{cases} = C_7H_5NO_2 + 2\,C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ OH \end{cases} . H\,Cl.$$

In kaltem Wasser ist der Körper schwer löslich; er krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in länglichen, rechtwinkelig-vierseitigen Tafeln oder grossen spiessigen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 137—138 °, der Siedepunkt über 360 °. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf Temperaturen über 150 ° zerfällt Carbonylami-

dophenol unter Aufnahme der Elemente eines Moleküles Wasser in Kohlensäure und Amidophenol. —

R. Schmitt hat ferner folgendes constatirt:

1) Eine Aethylirung von Carbonylamidophenol findet nur in alkalischer Lösung durch Jodaethyl Statt.

2) Durch kochende Natronlauge wird aus Carbonylamidophenol: Amidophenol, aus Aethylcarbonylamidophenol: Aethylamidophenol, $C_6 H_4 \begin{cases} NH \cdot C_2 H_5 \\ OH \end{cases}$, abgespalten.

3) Phosphorpentachlorid erzeugt mit Carbonylamidophenol: Carbonylchloramidophenol, $C_7 H_4 Cl NO_2$, Dreifach-Chlorphosphor und Salzsäure.

4) Bei der Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amidophenetol erfolgt die Bildung eines Harnstoffes.

Diese Reaktionen sind von einschneidender Bedeutung für die Ermittelung der Constitution der Verbindung:

a. Aus der Art der Entstehung und Zersetzung des Aethylcarbonylamidophenol erhellt mit Klarheit, dass darin Aethyl an Stickstoff gebunden ist. Demnach muss der Mutterkörper vertretbaren Ammoniakwasserstoff enthalten.

b. Es ergiebt sich direkt aus dem Verlauf der Umsetzung mit Fünffach-Chlorphosphor, indirekt aus dem zuletzt angeführten Faktum, dass in der Substanz Hydroxyl nicht existirt. —

Also kann weder Oxycarbanil, $CO : N . C_6 H_4 . OH$, noch das Carbinol $C_6 H_4 \begin{cases} O \\ N \end{cases} C (OH)$ vorliegen. —

Man wird jedoch allen zur Zeit bekannten Thatsachen gerecht, wenn man die Verbindung als Orthoamidophenol auffasst, worin das zweiwerthig wirkende Carbonyl den Wasserstoff des Hydroxyl und ein Atom Amidwasserstoff substituirt. Dieser Anschauung soll die Bezeichnung »Carbonylamidophenol«, welche ich antecipirend des öfteren bereits verwendete, Ausdruck verleihen. —

Gelegentlich der zur Aufklärung der Natur des Carbonylamidophenol unternommenen Versuche ist nun das eigenthümliche Verhalten von Chlor gegen diesen Körper entdeckt worden. Herr

Professor Schmitt war so gütig, das eingehendere Studium der Erscheinungen mir zu übertragen. —

Carbonylamidophenol und Chlor.

Es wurde das Verhalten geprüft von Chlorkalksolution und Salzsäure, Chlorgas, Kaliumchlorat und Salzsäure gegen Lösungen des Carbonylamidophenol von verschiedenen Temperaturen in Wasser und Eisessig. —

A. Chlorkalksolution und die salzsaure Lösung des Carbonylamidophenol in kaltem Wasser.

Fliesst zu der salzsauren Lösung des Carbonylamidophenol in kaltem Wasser langsam Chlorkalksolution, so fällt nach einiger Zeit ein rein weisser, krystallinischer, sich zu grossen Flocken bald zusammenballender Niederschlag. Nach gehörigem Auswaschen mit kaltem Wasser im Vacuum getrocknet, bildet die Substanz ein weisses, in feuchter Luft nach Chlor riechendes Pulver, das beim Kochen mit Wasser stark Chlor, beim Erhitzen mit Alkohol Chlor und Aldehyd entwickelt, überhaupt mit allen, selbst den indifferentesten, Flüssigkeiten sich mehr oder weniger schnell meist bereits bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt und unmittelbar nach dem Eintritt des Schmelzens unter Abspaltung von Chlor explodirt. An eine Reinigung durch Krystallisation ist nicht zu denken. Die zahlreichen davon angefertigten Analysen ergaben weder unter einander übereinstimmende, noch je auf ein einheitliches Chlorderivat hinweisende Werthe, liessen indess alle auf ein Gemenge von Mono- und Dichlorcarbonylamidophenol schliessen. —

Für diese Erscheinungen findet man eine Erklärung, wenn man die Reaktionsprodukte als Abkömmlinge des Chlorstickstoff betrachtet, wenn man also annimmt, es werde unter den obwaltenden Bedingungen bei der Chlorirung zunächst der Imidwasserstoff des Mutterkörpers, dann erst Wasserstoff des Phenylen ersetzt und derart ein Gemisch von Carbonylphenolchlorimid,

$CO\left\{\begin{matrix}NCl\\O\end{matrix}\right\}C_6H_4$, und Carbonylchlorphenolchlorimid: $CO\left\{\begin{matrix}NCl\\O\end{matrix}\right\}C_6H_3Cl$ erzeugt, das die Componenten in wechselnden Mengenverhältnissen enthalte. —

Der direkte Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung, der durch eine charakteristische Substituirung des so lose gebundenen Halogenes geführt wäre, steht trotz aller Anstrengungen noch aus, ich werde aber passenden Ortes manches zur Stütze derselben beibringen können. Günstig, wie ich hier gleich erwähnen will, darf entschieden dieses gedeutet werden, dass Carbonylaethylamidophenol, $CO\left\{\begin{matrix}N\,.\,C_2H_5\\O\end{matrix}\right\}C_6H_4$, durch Chlorkalk keine analoge Umsetzung erfährt: In der Lösung dieses Körpers in kalter verdünnter Essigsäure bewirkt Chlorkalksolution zwar gleichfalls eine weisse Ausscheidung (Nadeln von nicht zweifellos einheitlichem Aussehen), dieselbe wird jedoch von siedendem Wasser, Alkohol etc. in keiner Weise angegriffen, sie zeigt vollständig die den im Kern gechlorten aromatischen Verbindungen eigene Stabilität. —

Zersetzung der Chlorimide durch Alkohol.

Die Chlorimide werden von warmem Alkohol aufgenommen; vor Beginn des Siedens färbt die Lösung sich gelb und entwickelt Chlor; während des Siedens verschwinden Färbung und Chlorgeruch, es entweicht andauernd Aldehyd. Beim Erkalten der Flüssigkeit setzen sich grosse, farblose, einheitlich erscheinende Prismen ab, durch Einengung der Mutterlauge werden weitere Krystallisationen von gleichem Habitus gewonnen, nur zuletzt erhält man Spuren einer anderen Masse von niedrigerem Schmelzpunkt. —

Die Verbindung, in welche das Gemenge der Chlorimide also fast quantitativ übergegangen ist, erweist sich als sehr beständig: sie wird durch keines der gewöhnlichen Lösungsmittel verändert und erleidet erst beim Destilliren partielle Zersetzung. Sie ist chlorhaltig, hält aber das Chlor fest gebunden. Der

Schmelzpunkt liegt bei 192—193°. 0,30685 gr. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten:

0,56075 gr. CO_2 = 49,83 % C
0,07 gr. H_2O = 2,53 % H

0,3587 gr. Substanz lieferten:

27,1 ccm. N bei 21° und 754 mm. Quecksilberhöhe = 8,53 % N

0,4702 gr. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten:

0,3985 gr. AgCl = 20,97 % Cl

$C_7 H_4 Cl NO_2$

	verlangt	Gefunden
C	49,56 %	49,83 %
H	2,36 %	2,53 %
N	8,26 %	8,53 %
Cl	20,94 %	20,97 %

Ich spreche nach allem diesen den Körper als Carbonylchloramidophenol: $CO \left\{ \begin{matrix} NH \\ O \end{matrix} \right\} C_6 H_3 Cl$ an. Demnach verläuft der Process wie folgt:

1) $CO \left\{ \begin{matrix} NCl \\ O \end{matrix} \right\} C_6 H_4 = CO \left\{ \begin{matrix} NH \\ O \end{matrix} \right\} C_6 H_3 Cl$

2) $CO \left\{ \begin{matrix} NCl \\ O \end{matrix} \right\} C_3 H_3 Cl + CH_3 . CH_2 . OH$

$= CO \left\{ \begin{matrix} NH \\ O \end{matrix} \right\} C_6 H_3 Cl + CH_3 . COH + HCl.$

Auf die eigenartige Umlagerung des Carbonylphenolchlorimid werde ich an anderer Stelle zurückkommen. —

Zersetzung durch Wasser.

Erwärmt man die Chlorimide mit Wasser, so wird zunächst nur ein Theil der Substanz aufgenommen, der Rest bildet einen weissen Schaum auf der Flüssigkeit. Allmählich färbt sich diese braungelb und entwickelt Chlor; die Lebhaftigkeit der Chlorentwickelung wächst mit Eintritt des Siedens, dabei schmilzt der Schaum zu einem röthlichen, langsam sich lösenden Öl. Es resultirt eine gelb- bis röthlich-braune Krystallisation, in der mittelst des Mikroskopes zu unterscheiden sind: die langgestreckten, cha-

rakteristisch gebuchteten Platten, in welchen Carbonylchloramidophenol aus Wasser abgeschieden wird, und zwar diese reichlich mit Büscheln einer dunklen Masse besetzt, sowie meist zu Gruppen vereinigte Nadeln. Die Platten überwiegen. Aus der Mutterlauge extrahirt Aether: Carbonylchloramidophenol und ein wenig Öl. —

Operirt man, um secundäre, durch das frei werdende Chlor bedingte Umsetzungen auszuschliessen, mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, so tritt keine Färbung ein, man gewinnt aber auch dann ein Gemenge der Nadeln und Platten. —

Eine vollständige Trennung beider Reaktionsprodukte von einander ist nicht gelungen; das Studium des in geringerer Quantität entstandenen neuen Körpers musste also unterbleiben. Reines Carbonylchloramidophenol wird aus einer heissgesättigten Lösung der Krystallisation in Eisessig in schönen, sechsseitigen Tafeln (Schp. 193 °) erhalten. —

Zersetzung durch Anilin.

Der Versuch sollte Aufschluss über die Reaktionsfähigkeit der Chlorimide geben; ich erwartete ein Zusammentreten der Reagentien unter Abspaltung von Salzsäure. —

Man darf die Substanz nur in kleinen Portionen und langsam in trocknes, gut gekühltes Anilin eintragen. Unter heftigem Zischen und beträchtlicher Dampfentwicklung erfolgt die Lösung, die Flüssigkeit erwärmt sich stark, ihre Farbe geht schnell in Rosa, Braun, Schwarzbraun über. Allmählich wird das Ganze zähflüssig und gesteht endlich zu einem Krystallbrei. —

Bei der Bearbeitung dieser Masse aber — eine Trennung der Componenten wird am leichtesten durch Destillation mit Wasserdämpfen bewirkt — ist nichts anderes zu isoliren als Carbonylchloramidophenol, und zwar zeigt es sich, dass die Chlorimide bei der Umsetzung quantitativ darin umgewandelt sind. —

Demnach verläuft der Process nur so, dass Carbonylphenolchlorimid — wie beim Erwärmen mit Alkohol — in Carbonylchloramidophenol sich umlagert, Carbonylchlorphenolchlorimid

und Anilin durch Austausch von Chlor gegen Wasserstoff in Carbonylchloramidophenol und gechlortes Anilin übergehen. —

Carbonylchloramidophenol.

Wie bereits oben angegeben ist, besitzt Carbonylchloramidophenol — dieser durch so mannigfache und interessante Reaktionen aus den Chlorimiden darstellbare Körper — rein weisse Farbe. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in siedendem etwas leichter löslich, schwer löslich ferner in Benzol, Schwefelkohlenstoff; hingegen wird es von Aether, Alkohol, Eisessig leicht aufgenommen. Aus Wasser scheidet es sich in eigenthümlich gebuchteten Platten, aus Alkohol in Prismen, aus Eisessig in sechsseitigen Tafeln, ebenso in Tafeln aus Benzol ab; die Krystallindividuen sind fast stets vorzüglich ausgebildet. Bemerkenswerth ist die Löslichkeit in Ammoniak, wichtig auch, dass aus dieser Lauge auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz in weissen, lichtbeständigen Nadeln fällt. Die Verbindung schmilzt bei 192 bis 193 °, erfährt beim Destilliren partielle Zersetzung, sublimirt aber bei vorsichtigem Erhitzen unverändert in sehr schönen Nadeln. —

Die Identität mit dem von R. Schmitt durch Erwärmen von Carbonylamidophenol und Phosphorpentachlorid gewonnenen Carbonychloramidophenol steht ausser Zweifel; dass der Schmelzpunkt der nach letzterer Methode erzeugten Substanz um vier bis fünf Grade niedriger gefunden wird, rührt von geringen, nicht zu entfernenden Beimengungen her, die eine schwaehe Färbung der Präparate bewirken und oft Ursachen lebhafter Farbenspiele werden, wenn man zu Lösungen in Wasser, Essigsäure einige Tropfen Chlorwasser etc. giebt. —

B. Chlor und die Lösung des Carbonylamidophenol in kaltem Eisessig.

Es fragte sich, welchen Verlauf die Chlorirung des Carbonylamidophenol in einem Agens von grösserer Lösungsfähigkeit für Chlorimide als Wasser nehmen möchte. In Folge dessen habe ich die Einwirkung von Chlor auf die Lösung in kaltem Eisessig

eingehender untersucht und dabei, um einem vorzeitigen Ausfallen der Reaktionsprodukte — aus der verdünnten Flüssigkeit — vorzubeugen, an Stelle von Chlorkalksolution Chlorgas in Anwendung gebracht. —

Beim Einleiten von Chlor ist stets eine schwache Erwärmung zu beobachten, indess übersteigt die Temperatur der Lösungen 60° kaum. Erst nach geraumer Zeit tritt wieder Abkühlung auf Zimmertemperatur ein; ich unterbrach dann den Chlorstrom. Arbeitet man mit concentrirten oder fast gesättigten Lösungen von Carbonylamidophenol, so erfolgt zuletzt eine reichliche Abscheidung meist rein weisser Nadeln; verdünnte bleiben klar. Die gechlorte Substanz wird durch Eingiessen der Massen in kaltes Wasser gewonnen — die Flüssigkeit, anfangs milchig trübe, gelblich gefärbt, klärt sich nach kurzem Stehen, wobei die Färbung in Rosa übergeht, unter Absonderung von Flocken —; sie ist keineswegs einheitlicher Natur. —

Durch ihr ganzes Verhalten nun charakterisiren sich die neuen Derivate des Carbonylamidophenol, der Erwartung gemäss, als Chlorimide. —

Da an eine Trennung ihrer ausserordentlichen Empfindlichkeit wegen nicht zu denken war, galt es solche Umsetzungsprodukte aus ihnen darzustellen, dass aus deren Constitution ein Rückschluss auf die Zusammensetzung der Mutterkörper gezogen werden konnte. Ich habe zu dem Zweck die Substanz durch siedenden Alkohol zerlegt, darauf bauend, dass der Process wie beim Carbonylchlorphenolchlorimid verlaufe:

$$CO\begin{Bmatrix}NCl\\O\end{Bmatrix}C_6H_3Cl + CH_3.CH_2.OH = CO\begin{Bmatrix}NH\\O\end{Bmatrix}C_6H_3Cl + CH_3.COH + HCl$$

$$CO\begin{Bmatrix}NCl\\O\end{Bmatrix}C_6H_{4-n}Cl_n + CH_3.CH_2.OH = CO\begin{Bmatrix}NH\\O\end{Bmatrix}C_6H_{4-n}Cl_n + CH_3.COH + HCl$$

Aus dem heissen Alkohol krystallisiren zunächst rein weisse, einheitliche, meist zu Büscheln verwachsene Nadeln; diese Verbindung ist durch Behandeln mit Alkohol oder Eisessig leicht

chemisch rein zu erhalten, sie schmilzt bei 261—262 ° unter Bräunung. — Durch Concentration der Mutterlauge resultiren sodann gefärbte Krystallisationen von ähnlichem Habitus, wie die erste, welche indess einen bedeutend niedrigeren, ganz und gar nicht scharf begrenzten Schmelzpunkt zeigen. Eine Scheidung dieser Gemenge ist bei der ungleichen Löslichkeit der Componenten in kaltem Alkohol ohne Schwierigkeiten zu bewerkstelligen. Der schwer lösliche Theil erweist sich als identisch mit den bei 261—262 ° schmelzenden Nadeln; der leichter lösliche setzt sich aus Eisessig in derben, festen Krystallen, aus Alkohol in Nadeln ab; nach der Reinigung mit Thierkohle und wiederholtem Umkrystallisiren liegt der Schmelzpunkt bei 184—186 °. —

Der bei 261—262° schmelzende Körper, das Hauptprodukt, ist fast unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Eisessig etc., leichter wird er von den siedenden Flüssigkeiten aufgenommen. Aus Wasser wird er in spiralförmigen, zu Bündeln vereinigten Nadeln gewonnen, in Nadeln auch aus Alkohol, Essigsäure. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt er, ohne Veränderung zu erleiden, in Plättchen. Er löst sich in Ammoniak; Silbernitrat fällt aus der Lauge einen weissen, lichtbeständigen, amorphen Niederschlag.

0,2577 gr. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten:

0,4626 gr. Ag Cl = 44,39 % Cl

Berechnet für $C_7 H_2 Cl_3 NO_2$	Gefunden
Cl 44,65 %	44,39 %

Die Verbindung ist Carbonyltrichloramidophenol: $CO \begin{Bmatrix} NH \\ O \end{Bmatrix} C_6 HCl_3$. —

Die in geringer Quantität auftretende, bei 184—186 ° schmelzende Substanz sublimirt ebenfalls unzersetzt.

0,222 gr., mit Kalk geglüht, lieferten:

0,3366 gr. Ag Cl = 37,5 % Cl.

Der gefundene Werth liegt zwischen den für $CO \begin{Bmatrix} NH \\ O \end{Bmatrix} C_6 H_2 Cl_2$ und $CO \begin{Bmatrix} NH \\ O \end{Bmatrix} C_6 HCl_3$ berechneten und zwar näher

dem ersteren (34,8 % Cl). Das Präparat ist demnach wahrscheinlich ein durch Carbonyltrichloramidophenol verunreinigtes Carbonyldichloramidophenol. Bei dem Mangel an Material musste von weiterer Bearbeitung abgesehen werden. —

Also erzeugt Chlorgas in der Lösung des Carbonylamidophenol in kaltem Eisessig die Chlorimide eines Carbonyltrichloramidophenol und anscheinend eines Carbonyldichloramidophenol. —

C. Chlorirung siedender Lösungen von Carbonylamidophenol.

Es galt zu constatiren, wie weit überhaupt die Chlorirung von Carbonylamidophenol durchgeführt werden kann. Aus diesem Anlass habe ich das Verhalten von Chlorkalk gegen siedende salzsaure Lösung in Wasser und von Chlorgas gegen siedende Lösung in Eisessig studirt. —

Nach längerem Einfliessen von Chlorkalksolution in die siedende salzsaure Lösung in Wasser tritt reichliche Ausscheidung weisser Substanz ein. Dieselbe ist in der Hauptsache Carbonyltrichloramidophenol; aus der geringen Quantität einer in Alkohol und Eisessig leichter löslichen, unter 200° schmelzenden Beimengung habe ich nichts zu isoliren vermocht. —

Auch bei der Reaktion von Chlor auf die siedende Lösung in Eisessig — der Strom wurde stets mehrere Stunden hindurch in nicht zu concentrirte Flüssigkeit geleitet — entsteht vornehmlich Carbonyltrichloramidophenol. Die Verbindung krystallisirt in beträchtlicher Menge bereits während des Erkaltens der Masse aus. Die Untersuchung des zwischen 145 und 160° schmelzenden, leichter löslichen Nebenproduktes ist resultatlos verlaufen. —

D. Einwirkung von chlorsaurem Kali auf salzsaure Lösungen von Carbonylamidophenol.

Bislang sind durch Chlorirung von Carbonylamidophenol nur Gemische von Chlorimiden dargestellt worden. Es erschien daher von grösstem Werth nun den Effekt einer Methode zu

prüfen, deren man sich des öfteren und mit vorzüglichem Erfolge bedient hat, um in bequemer Weise gemessene Quantitäten Chlor in Reaktion zu bringen: vielleicht waren beim Arbeiten mit bestimmten Gewichtsmengen durch Zersetzung von Kaliumchlorat mittelst Salzsäure in Gegenwart von Carbonylamidophenol die Glieder der interessanten Gruppe von Verbindungen zu isoliren. —

Carbonylamidophenol ist in kaltem Wasser schwer löslich, die Benutzung der Lösungen ist nicht zu empfehlen. Meist habe ich Kaliumchloratlösung langsam in die mit rauchender Salzsäure versetzten essigsauren Lösungen der Substanz eingetragen. —

Ein Molekül Carbonylamidophenol und ein Molekül Chlor.

Während des Mischens wird eine geringe Temperaturerhöhung beobachtet; es erfolgt keine Ausscheidung. Doch nimmt man beim Eindampfen des Ganzen keine der Erscheinungen wahr, welche die Veränderung eines Chlorimides durch heisses Wasser etc. begleiten. Die erste Krystallisation besteht aus den Platten des Carbonylchloramidophenol (Schmelzpunkt des durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure gereinigten Präparates 187—188 °), die zweite aus einem Gemenge dieser Platten mit Nadeln, welches durch Behandlung mit verdünntem Alkohol getrennt werden kann. Die Nadeln sind Carbonylamidophenol (Schp. 130—136 °, keine Chlorreaktion). —

Ein Molekül des Körpers und zwei Moleküle Chlor.

Hat man das in rauchender Salzsäure suspendirte Carbonylamidophenol nur durch ein gerade ausreichendes Quantum Eisessig in Lösung gebracht, so fällt im Verlauf des Processes das Produkt aus. Der Niederschlag ist rein weiss, er wird von siedendem Wasser ohne Chlorentwicklung aufgenommen: aus der Flüssigkeit krystallisirt ein Gemenge von Tafeln und Nadeln. Eine Scheidung derselben kann durch Krystallisation aus verdünnter Essigsäure bewerkstelligt werden: es resultirt Carbonylchloramidophenol vom Schmelzpunkt 187—188 ° und, in gewun-

denen Nadeln vom Schmelzpunkt 257 — 250 °, Carbonyltrichloramidophenol. Ersteres überwiegt. —

Ein Molekül des Körpers und sechs Moleküle Chlor.

Die Umsetzung erfolgt unter geringer Wärmeentbindung; gechlorte Substanz wird in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 240 -250 ° abgesondert; sie zeigt keine der Chlorimidreaktionen. Die Untersuchung ergiebt, dass sie aus Carbonyltrichloramidophenol und einem leicht in Alkohol und Eisessig löslichen, bei 175—180 ° schmelzenden Rest besteht. —

Giesst man die »siedenden« Lösungen zusammen, so wird Carbonyltrichloramidophenol quantitativ gebildet. —

Demnach sind durch Chloriren in stark salzsaurer Lösung Chlorimide nicht zu gewinnen. Ein sprechendes Zeugniss für deren Verwandtschaft mit dem Chlorstickstoff! Das Halogen tritt direkt in das Phenylen und erzeugt einfach- und dreifachgechlortes Carbonylamidophenol. Es giebt, nebenbei gesagt, für diese beiden Derivate keine angenehmere Art der Bereitung. —

Carbonylchloramidophenol und Chlor.

Natürlich wurde, nachdem das so eigenartige Verhalten von Chlor gegen Carbonylamidophenol entdeckt und aufgeklärt war, auch Carbonylchloramidophenol der Einwirkung chlorirender Agentien ausgesetzt; da das Derivat substituirbaren Imidwasserstoff enthält, musste die Umwandlung ähnlich der des Carbonylamidophenol verlaufen. —

In der That, die Erscheinungen, welche das Einfliessen von Chlorkalksolution in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Carbonylchloramidophenol in kaltem Wasser (4—5 gr. erfordern ca. 12 Liter) begleiten, sind dieselben, wie sie Carbonylamidophenol unter gleichen Bedingungen zeigt. Und es liefert die resultirende Substanz, ein weisses Pulver nach dem Trocknen im Vacuum, alle Chlorimidreaktionen. —

Aus 6 gr. Material wurden gewonnen 6,5 gr., aus $15^1/_4$ gr.: $15^3/_4$ gr. des Pulvers. —

Der Schmelzpunkt liegt bei 119—120 °.

0,2778 gr. Substanz gaben
16,6 ccm N bei 13 ° und 759,5 mm Quecksilberhöhe = 7,06 % N

0,2629 gr. Substanz, mit Kalk geglüht, gaben
0, 3607 gr. Ag Cl = 33,92 % Cl

0,2557 gr. Substanz, mit Kalk geglüht, gaben
0,3503 gr. Ag Cl = 33,9 % Cl. —

Nichts anderes aber ist auch der weisse krystallinische Niederschlag, welchen Chlorwasser aus der kalten wässrigen Lösung von Carbonylchloramidophenol fällt, wenn genau ein Molekül Chlor mit einem Molekül des Körpers zur Umsetzung gelangt:

Der Schmelzpunkt liegt bei 119 °.

0,221 gr. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten
0,3398 gr. CO_2 = 41,93 % C
0,0423 „ H_2O = 2,13 „ H

0,1941 gr. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten
0,2652 gr. Ag Cl = 33,79 % Cl. —

In schönen, einheitlichen Tafeln endlich wird das Produkt erhalten, wenn man Chlorkalksolution in kalte Eisessiglösung einträgt. Ich gebe dieser Darstellungsmethode, da sie ein einigermassen schnelles und bequemes Verarbeiten grösserer Mengen des Mutterkörpers gestattet, den Vorzug. —

Berechnet für $C_7 H_3 Cl_2 NO_2$		Gefunden
C	41,18 %	41,93 %
H	1,47 „	2,13 „
N	6,86 „	7,06 „
Cl	34,8 „	33,92; 33,9; 33,79 %.

Demnach entsteht, wie aus der zweiten Art der Gewinnung bereits hervorging, beim Chloriren kalter Lösungen von Carbonylchloramidophenol ein Dichlorcarbonylamidophenol, welches zweifelsohne als Carbonylchlorphenolchlorimid: $CO \begin{cases} NCl \\ O \end{cases} C_6 H_3 Cl$ angesprochen werden muss. Dass die analytischen Daten um geringes von den theoretischen Werthen abweichen, findet seine Er-

klärung in einer partiellen Veränderung, die die Verbindung während des Trocknens erfährt: es tritt ja schon bei der Berührung des Pulvers mit feuchter Luft Chlorabspaltung ein. Daher denn auch fast stets ein schwacher Chlorgeruch in den Exsikkatoren. —

Die Ausbeuten an Carbonylchlorphenolchlorimid sind vorzügliche, wie aus den oben angeführten Bestimmungen sich ergiebt, fast theoretische. (90 %, 86 % der berechneten Quantitäten.) —

Verhalten des Chlorimid gegen Reagentien.

Bereits in der Kälte wirkt Alkohol — allerdings langsam — auf Carbonylchlorphenolchlorimid (Aldehyd!); in siedender Flüssigkeit vollzieht sich die früher formulirte Umsetzung unter Chlor- und Aldehydentbindung fast momentan. Es resultirt quantitativ Carbonylchloramidophenol. —

Ich habe erwähnt, dass auch Wasser bei mittlerer Temperatur eine allmähliche Umwandlung des Chlorimid veranlasst. Erhitzt man den Körper mit Wasser, so geht er unter lebhafter Chlorentwicklung in Lösung. Die rothbraun gefärbte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten eine bräunliche Krystallisation, ein Gemenge von Platten des Carbonylchloramidophenol und Nadeln eines neuen Körpers, ab; die restirende Mutterlauge enthält nichts als dunkle, harzige Masse. Eine Trennung der Platten von den in geringer Quantität auftretenden Nadeln ist durch fraktionirtes Krystallisiren aus verdünnter Essigsäure zu bewerkstelligen. Dass diese Nadeln (Schmelzpunkt 155—160 °) ihre Entstehung nur sekundären, durch das frei werdende Chlor bedingten Processen verdanken, erhellt aus dem Verlauf der Reaktion bei Gegenwart von unterschwefligsaurem Natron: es wird unter diesen Umständen quantitativ Carbonylchloramidophenol regenerirt. —.

In Aether löst sich Carbonylchlorphenolchlorimid mit ausnehmender Leichtigkeit. Die Lösung wird aber sehr bald durch Chlor gefärbt; nach dem Abdunsten des Aether in der Kälte hinterbleiben die Tafeln des Carbonylchloramidophenol, verunreinigt durch ein gelbes Öl von strengem, terpentinartigem Geruch,

von welchem sie durch Behandeln mit Wasser und Thierkohle befreit werden können. Also wohl in der Hauptsache ein Austausch von Chlor gegen Wasserstoff. —

Eisessig nimmt nach längerer Berührung mit dem Chlorimid eine grünliche, Schwefelkohlenstoff eine gelbe Färbung an. —

In kaltem Chloroform und Benzol ist Carbonylchlorphenolchlorimid unschwer löslich; die Lösungen verändern sich bei Zimmertemperatur ausserordentlich langsam. Sogar siedendes Benzol zersetzt die Verbindung nur nach und nach; erhitzt man nicht zu lange, so zeigt die aus der tiefgelben Flüssigkeit beim Abkühlen ausfallende Krystallisation noch Chlorimidreaktionen. Hervorheben will ich, dass Natrium auf die siedende Lösung in Benzol anscheinend nicht einwirkt. —

Die Zersetzung des Carbonylchlorphenolchlorimid durch Anilin erfolgt unter den Erscheinungen, welche ich gelegentlich der Reaktion des Gemenges von Carbonylchlorphenolchlorimid und Carbonylphenolchlorimid mit diesem Agens geschildert habe. Das Produkt ist Carbonylchloramidophenol. —

Uebergiesst man das Chlorimid mit Dimethylanilin, so finden heftige Zersetzungen unter starker Wärmeentwicklung Statt. Die Umlagerung geht bereits fast momentan vor sich, wenn man eine mit Dimethylanilin versetzte Lösung des Chlorimid in Benzol schwach erhitzt: die Flüssigkeit nimmt eine grünliche Färbung an, und es fallen die Tafeln des Carbonylchloramidophenol, mit dem Schmelzpunkt 191—193 °, aus. Dimethylanilin verhält sich also dem Anilin analog. —

Nicht anders als diese beiden wirkt Phenylhydrazin. Beim Eintragen des Chlorimid auch in dieses Reagens wird zischendes Geräusch, Wärme- und Dampfentbindung beobachtet. Durch Destillation des resultirenden Krystallbreies mit Wasserdämpfen isolirt man Carbonylchloramidophenol. Der Austausch von Chlor gegen Wasserstoff des Phenylhydrazin ist auch durch Erwärmung einer Benzollösung des Körpers mit Phenylhydrazin herbeizuführen. —

Durch das Chlorimid wird aus kalter wässriger wie alkoholischer Jodkaliumlösung Jod in Freiheit gesetzt unter Rückbildung von Carbonylchloramidophenol. —

Zinkaethyl, mit absolutem Aether verdünnt, löst das Chlorimid unter Erwärmung. Lässt man die Lösung in einem Kolben bei Zimmertemperatur langsam eindunsten und extrahirt den weissen Rückstand mit heisser verdünnter Salzsäure, so erhält man Carbonylchloramidophenol. —

Explosion des Carbonylchlorphenolchlorimid.

Erhitzt man trockenes Carbonylchlorphenolchlorimid, so erfolgt unmittelbar nach dem Schmelzen der Verbindung eine Explosion, die Wandungen des Gefässes bedecken sich mit einem weissen Sublimat, am Boden verbleibt eine grau- oder braunweisse, anfangs teigig-zähe, allmählig verhärtende Masse. Dabei macht sich ein intensiver Chlorgeruch bemerkbar. —

Man manipulirt, wenn grössere Quantitäten Substanz mit möglichst geringem Verlust an Sublimat und unter möglichster Vermeidung einer Ueberhitzung in dieser Weise umgesetzt werden sollen, am besten derart, dass man einen geräumigen, trockenen Kolben mit einer Charge auf dem Sandbad erwärmt, nach Eintritt des Schmelzens die Wärmequelle entfernt und nun continuirlich in möglichst kleinen Portionen den Rest einträgt: Die Verpuffung geht dann regelmässig sofort nach dem Einwerfen ohne Heftigkeit vor sich, die Temperatur des Gefässes steigt sogar nach und nach, da bei der Reaktion eine nicht unbeträchtliche Menge Wärme entbunden wird. —

Da die Explosionsprodukte in Wasser sämmtlich schwer löslich sind, so ist eine Trennung derselben auf diese Weise mit vielen Umständen verknüpft. Besser wird sie durch Benzol, am leichtesten durch Alkohol bewirkt. Behandelt man den Kolbeninhalt etwa zweimal mit nicht zu viel siedendem Alkohol und scheidet jedesmal nach dem Erkalten der Flüssigkeit das Lösliche von dem Rest, so gewinnt man das ganze bei dem Process gebildete Quantum einer gegen Lösungsmittel äusserst indifferenten Substanz. Der in Wasser, Benzol sehr schwer lösliche Körper

wird selbst von viel kochendem Alkohol schwierig aufgenommen. Er krystallisirt daraus in schwach gelblich gefärbten, einheitlichen Prismen, auf Zusatz von Wasser fällt er als rein weisses Pulver. In siedendem Eisessig ist er ein weniges leichter löslich, auch aus dieser Flüssigkeit wird er in Prismen erhalten. Der Schmelzpunkt liegt über 270°. Die Verbindung ist sublimirbar, sie erweist sich als stark chlorhaltig. —

0,3332 gr. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten
0,5027 gr. CO_2 = 41,15 % C
0,0563 gr. H_2O = 1,89 „ H
0,2979 gr. Substanz lieferten
18,3 ccm N bei 9° und 738 mm Quecksilberhöhe = 7,2 % N

Der Mutterkörper besitzt	Gefunden
C 41,18 %	41,15 %
H 1,47 „	1,89 „
N 6,86 „	7, 2 „

Die Ergebnisse der Analyse sprachen „dafür", dass eine Atomwanderung im Molekül des Chlorimides Statt gefunden habe derart, dass aus Carbonylchlorphenolchlorimid das isomere Carbonyldichloramidophenol entstanden sei. —

War diese Auffassung des Processes berechtigt, so musste der neue Körper diejenigen drei Reaktionen zeigen, welche für Carbonylamidophenol und die Gruppe der Derivate, in denen Wasserstoff des Phenylen ersetzt ist, als besonders charakteristisch erachtet werden können, nämlich:

1) im geschlossenen Rohr mit Salzsäure auf Temperaturen nahe 200° erhitzt unter Aufnahme der Elemente eines Moleküls Wasser in Kohlensäure und das entsprechende Amidophenol zerfallen,
2) durch Einwirkung von Chlorkalksolution auf die kalte eisessigsaure Lösung in ein Chlorimid überführbar sein,
3) von Ammoniak aufgenommen werden und in dieser Lauge mit Silbernitrat ein Silbersalz liefern. —

In der That erfüllt die Substanz alle diese Anforderungen:

Leitet man die bei mehrstündigem Erhitzen mit Salzsäure auf 170—180° im Rohr aufgespeicherten Gase durch Barytwasser, so bildet sich ein starker Niederschlag von Bariumcarbonat; die aus der Eisessiglösung durch Chlorkalk erzeugte weisse Masse besitzt alle Eigenschaften eines Chlorimid; Ammoniak endlich löst sie mit Leichtigkeit und Silbernitrat fällt aus der Lauge weisse, lichtbeständige Krystalle. —

Darnach ist die Verbindung als Carbonyldichloramidophenol zu betrachten. Zur Unterscheidung von einem in kurzem zu beschreibenden Isomeren will ich sie als α. Carbonyldichloramidophenol bezeichnen. —

Bemerkenswerth ist, dass sie beim Eindampfen der Lösung in Ammoniak unverändert wieder abgeschieden wird. —

Aus 20 gr. Chlorimid erhielt ich 5,5 gr. α. Carbonyldichloramidophenol; demnach sind ca. 27 % des Mutterkörpers darin umgewandelt worden. —

Aus dem in Wasser, Alkohol, Benzol leichter löslichen Theil der Explosionsprodukte ist durch Behandeln mit den verschiedensten Lösungsmitteln keine einheitliche Krystallisation zu erzielen. Es resultirt stets ein Gemenge von unerquicklichem Aussehen, worin vorzugsweise nadelige und tafelartige Formen unterschieden werden. Ebenso wenig ist eine Trennung des Gemisches durch Alkalien zu erreichen. Rührt man die fein gepulverte Masse mit Barytwasser an, so geht zwar nur eine Partie derselben in Lösung, indess der aus dieser Lauge durch Salzsäure gefällte weisse Niederschlag wie der ungelöste Rest zeigen keineswegs nach dem Umkrystallisiren Einheitlichkeit. Die Isolirung der Componenten kann nur durch Sublimation bewirkt werden und auch durch diese Operation nur dann, wenn man die niedrigsten Temperaturen innehält; das Sublimat wird andernfalls durch ein Destillat stark verunreinigt. —

Arbeitet man also sehr vorsichtig, was bei grösseren Quantitäten viel Zeit beansprucht, so gelingt es ein Sublimat rein weisser, glänzender, oft recht grosser, einheitlich erscheinender Nadeln zu gewinnen, die auch beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol eine einheitliche Krystallisation von Nadelbündeln geben. —

0,2473 gr. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten

0,3722 gr. CO_2 = 41,04 % C
0,0465 „ H_2O = 2,1 „ H

Berechnet für $C_7 H_3 Cl_2 NO_2$	Gefunden
C 41,18 %	41,04 %
H 1,47 „	2,1 „

Die Verbindung vermag in ein Chlorimid umgesetzt zu werden. Sie ist nach allem als Carbonyldichloramidophenol: $CO\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6 H_2 Cl_2$ anzusprechen und möge β. Carbonyldichloramidophenol genannt sein. —

Die Ausbeuten an diesem Körper sind sehr gering. Er schmilzt bei 213—214°, ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, in Eisessig, von Wasser wird er schwerer aufgenommen. Aus letzterem krystallisirt er in sternförmig gruppirten Nadeln. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung in Ammoniak fällt allmählich die Silberverbindung, dieselbe ist lichtbeständig —

Nach beendigter Sublimation hinterbleibt ein reichlicher, schwarzer, spröder, poröser, glänzender Rest, beim Erwärmen schmelzend und destillirend. Die Bearbeitung desselben ist bisher resultatlos verlaufen. —

Nachträglich möchte ich noch bemerken, dass ich auch die Explosionsprodukte des Gemisches von Carbonylphenolchlorimid und Carbonylchlorphenolchlorimid, welches beim Chloriren von Carbonylamidophenol in Wasser resultirt, der Prüfung unterworfen habe. Die Verpuffung verläuft unter Erscheinungen, welche den oben beschriebenen völlig analog sind. Die beträchtliche, in Alkohol schwer lösliche Portion ist α. Carbonyldichloramidophenol.

0,2661 gr. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten:

0,367 gr. Ag Cl = 34,12 % Cl

Berechnet	Gefunden
34,8 % Cl	34,12 % Cl.

Aus dem in Alkohol leicht Löslichen wird sodann durch Sublimation β. Carbonyldichloramidophenol isolirt. Der starke Rückstand hat nicht weiter geschieden werden können.

Eine Verpuffung der Chlorimide findet auch Statt, wenn sie in Flüssigkeiten schnell über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden: so explodirt Carbonylchlorphenolchlorimid in Schwefelkohlenstoff beim Erwärmen im geschlossenen Rohr. Vielleicht liesse sich daraus die Umlagerung des Carbonylphenolchlorimid in Carbonylchloramidophenol, welche sich beim Eintragen des Gemenges von diesem Chlorimid und Carbonylchlorphenolchlorimid in heissen Alkohol, oder in Anilin vollzieht, erklären; der Schmelzpunkt des Körpers müsste dann freilich recht niedrig liegen. —

Carbonyldichloramidophenol und Chlor.

Es war wahrscheinlich, dass die Reaktion analog der Einwirkung von Chlor auf Carbonylchloramidophenol verlaufen werde:

$$CO\begin{cases}NH\\O\end{cases}C_6H_2Cl_2 + Cl_2 = HCl + CO\begin{cases}NCl\\O\end{cases}C_6H_2Cl_2$$

Diese Vermuthung hat sich bestätigt.

α. Carbonyldichlorphenolchlorimid.

Aus kalter eisessigsaurer Lösung von α. Carbonyldichloramidophenol fällt Chlorkalksolution α Carbonyldichlorphenolchlorimid in weissen Krystallen. Leider ist die Darstellung grösserer Mengen des Präparates mit Schwierigkeiten verknüpft, da der Mutterkörper nur äusserst schwer von Eisessig aufgenommen wird. —

0,2739 gr. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten
0,4948 gr. Ag Cl = 44,68 % Cl:

Berechnet für $C_7H_2Cl_3NO_2$	Gefunden
Cl 44,65 %	44,68 %.

Das Chlorimid beginnt bei 145—150° unter Röthung nnd partieller Schmelzung sich zu zersetzen; bei schnellem Erhitzen verpufft es. (Chlorgeruch!) Hervorzuheben ist, dass die Zerlegung durch Wasser sich sehr langsam vollzieht; durch siedenden Alkohol aber wie bei den bereits beschriebenen Chlorimiden, wird schnell unter Chlor- und Aldehydentwickelung das Carbonyldichloramidophenol quantitativ regenerirt. Auch gegen Anilin verhält sich

α. Carbonyldichlorphenolchlorimid wie die Homologen: der Austausch des Chloratomes gegen Wasserstoff erfolgt unter zischendem Geräusch, starker Erwärmung der Masse und Verdampfung der Flüssigkeit. —

β. Carbonyldichlorphenolchlorimid.

Das β. Carbonyldichlorphenolchlorimid scheint in viel kaltem Wasser löslich zu sein; wenigstens erhielt ich durch Chlorkalk aus der mit Salzsäure versetzten wässerigen Lösung des β. Carbonyldichloramidophenol keine Ausscheidung, auch fiel der Körper nicht durch Eingiessen seiner Eisessiglösung in viel kaltes Wasser. —

Man gewinnt die Verbindung durch Behandeln einer concentrirten Lösung des β. Carbonyldichloramidophenol in Eisessig mit Chlorkalksolution, sie wird in weissen Nadeln abgesondert. Schon während des Trocknens färbt sie sich hellgelb. —

0,3614 gr. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten:

0,6132 gr. Ag Cl = 41,97 % Cl

Berechnet für $C_7 H_2 Cl_3 NO_2$	Gefunden
Cl 44,68 %	41,97 %

β. Carbonyldichlorphenolchlorimid zersetzt sich bereits bei der Berührung mit kaltem Alkohol unter Chlorabspaltung. In siedendem Wasser verwandelt es sich unter Chlorentwickelung in eine rothe Flüssigkeit. Es schmilzt bei ca. 89° zu einem hellrothen Tropfen, bei schnellem Erhitzen explodirt es.

Darnach herrscht, was die Beständigkeit anbetrifft, zwischen den Chlorimiden der beiden Isomeren ein gewaltiger Unterschied. Ueberhaupt ist das eine das stabilste, das andere das leichtest veränderliche von den zur Zeit bekannten Gliedern der Reihe. —

Carbonyltrichloramidophenol und Chlor.

Auch im Carbonyltrichloramidophenol wird durch Einwirkung von Chlorkalksolution auf die Lösung in kaltem Eisessig der Imidwasserstoff durch Chlor ersetzt. —

Das Carbonyltrichlorphenolchlorimid bildet weisse Nadeln. —

0,2655 gr. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten:

0,5403 gr. Ag Cl = 50,34 % Cl

Berechnet für	
C_7 H Cl_4 NO_2	Gefunden
Cl 52,01 %	50,34 %

Bei ca. 130° beginnt der Körper sich zu zersetzen, bei schnellem Erhitzen verpufft er. Durch siedenden Alkohol wird quantitativ das Carbonyltrichloramidophenol regenerirt, desgleichen durch siedendes Wasser, natürlich unter Chlor- und Aldehyd-, respective nur Chlorentwickelung. Auch mit Anilin reagirt er unter den bekannten Erscheinungen, es erfolgt dabei ebenfalls Rückbildung der Mutterverbindung.

Explosion des Chlorimid.

Da Carbonyltrichloramidophenol leicht in grosseren Mengen durch Chloriren von Carbonylamidophenol mit Kaliumchlorat zu erhalten und das Lösungsvermögen von kaltem Eisessig für dasselbe nicht ein gar zu geringes ist, so fiel es nicht allzuschwer hinreichende Quantitäten des Chlorimid zu eingehenderem Studium der Explosion zu beschaffen. Die Untersuchung gerade dieser Umsetzung erschien von hohem Werth: einmal galt es zu constatiren, dass auch bei der Verpuffung, wie bei so manchen anderen Reaktionen, die Chlorimide ein völlig gleiches Verhalten zeigen, ferner sollte das Carbonyltetrachloramidophenol gewonnen werden, das nicht nur an und für sich als ein höchst chlorirtes Carbonylamidophenol interessant war, sondern auch zur Erzeugung des Endproduktes der Chlorirung von Carbonylamidophenol, des Carbonyltetrachlorphenolchlorimid, dienen konnte. —

Ich habe die Explosion, wie die des Carbonylchlorphenolchlorimid, auf dem Sandbad in einem geräumigen Kolben sich vollziehen lassen, in welchen die Substanz in mehreren, nicht zu starken Portionen eingetragen ward. Besonderes ist über den Process selbst nicht zu verzeichnen, er verläuft in früher beschriebener Weise: Schmelzung und Verpuffung unmittelbar auf

einander folgend, dabei merkliche Wärmeentbindung, schwache Chlorentwickelung und Sublimation. —

Das Produkt ist in heissem Alkohol unschwer löslich; aus der Lösung bekommt man Gemenge derber, fester Krystalle und nadeliger, stark verfilzter Gebilde, die ohne weiteres nicht getrennt zu werden vermögen. Es stand aber zu erwarten, dass etwa vorhandenes Carbonyltetrachloramidophenol, analog den Verwandten, durch Sublimation isolirbar sei. In der That wird die Masse durch vorsichtiges Erhitzen auf dem Sandbad in ein starkes, weisses Sublimat und einen glänzend schwarzen, spröden, porösen, beim Erwärmen schmelzenden Rest geschieden. —

Aus dem Sublimat nun gewinnt man durch Behandlung mit Alkohol die derben Krystalle, schwach gelblich oder bräunlich gefärbt, fast frei von Nadeln, mit dem Schmelzpunkt 217—220°. Dieselben werden durch erneute Krystallisation aus diesem Lösungsmittel anscheinend völlig einheitlich in grossen, knolligen Conglomerationen vom Schmelzpunkt 220—237° erhalten; dass sie ein Carbonylamidophenol sind, ergiebt sich aus dem Verhalten gegen Chlorkalk, Ammoniak und Silbernitrat. Durch weiteres Umkrystallisiren aus Alkohol konnte eine Veränderung im Habitus und Schmelzpunkt nicht bewirkt werden. —

0,2815 gr. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten:

0,5726 gr. Ag Cl = 50,34 % Cl

Berechnet für $C_7 H Cl_4 NO_2$	Gefunden
Cl 52 %	50,34 %

Darnach ist der Körper wirklich Carbonyltetrachloramidophenol $CO\begin{vmatrix}NH\\O\end{vmatrix}C_6 Cl_4$, wenn auch noch nicht ganz reine Verbindung. —

Eine nach Abscheidung der analysirten Partie von der Mutterlauge gelieferte zweite Krystallisation von gleichem Aussehen, aber scharfem Schmelzpunkt, 220—221°, besass noch geringeren Chlorgehalt: 49,4%. —

Es ist nicht gelungen chemisch-reine Substanz darzustellen. Ich krystallisirte das Präparat von höchstem Chlorgehalt zweimal

aus Eisessig um, das Produkt zeigte jedoch weder anderen Schmelzpunkt noch veränderte Zusammensetzung: 50,26 % Cl. Als schwach verunreinigt erweist sich ferner das durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Silbernitrat resultirende Silbersalz, so dass die Zerlegung desselben mittelst verdünnter Salpetersäure auch nicht zum Ziele führte. —

Carbonyltetrachloramidophenol ist in Wasser schwer löslich, es setzt sich daraus in kleinen, derben Krystallen ab. Leichter wird es von Alkohol und Eisessig, noch leichter von Aether und Benzol aufgenommen. Es sublimirt in rein weissen, kleinen, compakten Gebilden. Auf Zusatz von Silbernitrat zur Lösung von Ammoniak scheidet sich die Silberverbindung als weisse, lichtbeständige Gallerte ab. —

Carbonyltetrachloramidophenol und Chlor.

Ich habe, wie ersichtlich, nicht untadelhaftes Material verarbeiten können. Aus der Lösung in kaltem Eisessig fällt Chlorkalklösung ein weisses sich schnell gelblich färbendes Chlorimid, unzweifelhaft Carbonyltetrachlorphenolchlorimid:

$$CO \begin{cases} N\,Cl \\ O \end{cases} C_6\,Cl_4.$$

Dasselbe zerfällt bereits beim Uebergiessen mit kaltem Alkohol, momentan geht die Umsetzung natürlich in siedender Flüssigkeit vor sich. Siedendes Wasser wirkt langsamer auf den Körper ein. In oft beschriebener Weise reagirt Anilin. Jedesmal wird Carbonyltetrachloramidophenol regenerirt. Beim Erhitzen spaltet die Verbindung sehr stark Chlor ab. —

Carbonylbromamidophenol und Chlor.

Zugleich mit dem Studium der Einwirkung von Chlor hatte R. Schmitt die Prüfung des Verhaltens von Brom gegen Carbonylamidophenol in Angriff genommen. Es ergab sich dabei die höchst wichtige Thatsache, dass den zersetzlichen und explosiblen gechlorten Verbindungen ähnliche Bromderivate nicht gebildet werden — die Verwandtschaft der Processe mit den bei der Reaktion der beiden Halogene auf Ammoniak verlaufenden

Umsetzungen lag somit klar zu Tage! —; dass vielmehr Brom direkt substituirend in das Phenylen eintritt. Als Produkt resultirte ein Carbonylbromamidophenol. —

Ich habe nun, um einen neuen Beweis für die allgemeinere Gültigkeit der eigenartigen Reaktion des Chlor auf Carbonylamidophenole — selbstverständlich nur solche, in denen Imid noch intakt ist — beizubringen, dieses Carbonylbromamidophenol und ein von mir neu dargestelltes Carbonyldibromamidophenol in den Kreis meiner Untersuchung gezogen. —

Ich habe das Carbonylbromamidophenol erhalten durch Einwirkung von einem Molekül Brom auf ein Molekül Carbonylamidophenol, indem ich in die Lösung des letzteren in kaltem Eisessig die entsprechende Menge Bromwasser eintrug. Das Brom wird sofort aufgenommen, dabei scheidet sich die Verbindung in fast farblosen Plättchen ab. 5 gr. Carbonylamidophenol lieferten 7,4 gr. Substanz = 94 % der theoretischen Ausbeute. —

Carbonylbromamidophenol schmilzt bei 186—187°, es sublimirt in grossen Nadeln. Schwer löslich ist es in Wasser, leichter löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Aus Wasser, Alkohol, Eisessig, Ligroin, Benzol krystallisirt es in Tafeln, aus Chloroform in Nadeln. Es löst sich in Ammoniak; Silbernitrat fällt aus dieser Lauge einen weissen, gelatinösen, lichtbeständigen Niederschlag. —

Versetzt man die Lösung des Körpers in kaltem Wasser mit soviel Chlorwasser, dass mit einem Molekül ein Molekül Chlor in Wirkung treten muss, so werden langsam weisse, einheitliche Plättchen ausgeschieden, welche die Eigenschaften der Chlorimide zeigen. —

0,3155 gr. der im Vakuum getrockneten Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten:

0,4128 gr. CO_2 = 35,69 % C
0,0545 gr. H_2O = 1,92 „ H

Berechnet für $C_7H_3ClBrNO_2$	Gefunden
C 33,8 %	35,69 %
H 1,21 „	1,92 „

Die Verbindung darf demnach als Carbonylbromphenolchlorimid betrachtet werden. —

Das Chlorimid schmilzt bei 118—120°, bei schnellem Erhitzen verpufft es. In feuchter Luft riecht es, wie alle früher beschriebenen Homologen, stark nach Chlor. Durch siedendes Wasser wird es unter Chlor-, durch siedenden Alkohol unter Chlor- und Aldehydentwickelung zerlegt. Alkohol regenerirt dabei das Carbonylbromamidophenol.

Carbonyldibromamidophenol und Chlor.

Ein Carbonyldibromamidophenol entsteht bei der Einwirkung von Bromwasser im Ueberschuss auf die kalte wässerige Lösung des Carbonylamidophenol. Es fällt aus der Flüssigkeit allmählich in grossen, weissen Flocken aus. 5 gr. Carbonylamidophenol liefern 10 gr. Niederschlag, d. i. 93 % der für ein Dibromid berechneten Quantität. —

Die Substanz krystallisirt aus Alkohol in länglichen, oft zu grösseren Aggregaten verwachsenen Plättchen, ebenso aus Eisessig, aus Wasser in Nadeln. In kaltem Wasser ist sie unlöslich. Die analytischen Bestimmungen wurden von einem durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Eisessig gereinigten Präparat angefertigt.

0,3435 gr. Substanz, mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten:

0,3652 gr. CO_2 = 29 %
0,0455 gr. H_2O = 1,47 „

0,1496 gr. Substanz, mit Kalk geglüht, lieferten:

0,1909 gr. Ag Br = 54,3 % Br

Berechnet für $C_7H_3Br_2NO_2$		Gefunden
C	28,67 %	29 %
H	1,02 „	1,47 „
Br	54,61 „	54,3 „

Der Körper schmilzt bei 243—245° unter partieller Zersetzung; er ist sublimirbar. Von Ammoniak wird er leicht aufgenommen. Silbernitrat fällt aus dieser Lösung einen Niederschlag von weissen, lichtbeständigen Nädelchen. —

Chlorkalksolution scheidet aus der Lösung des Carbonyldibromamidophenol in kaltem Eisessig grosse, farblose Nadeln ab. Dieselben regeneriren mit siedendem Alkohol behandelt unter Chlor- und Aldehydentwickelung quantitativ die Mutterverbindung, sind demnach Carbonyldibromphenolchlorimid. Durch siedendes Wasser wird das Chlorimid unter Chlorentbindung zerstört, dabei scheint eine geringe Chlorirung Statt zu haben, denn das weisse Reaktionsprodukt zeigt einen etwas niedrigeren Schmelzpunkt als Carbonyldibromamidophenol (230—235° gegen 243—245°). Das Carbonyldibromphenolchlorimid schmilzt bei 120° und verpufft unmittelbar nach dem Eintritt des Schmelzens. —

Als vornehmstes Ergebniss der Untersuchung ist dieses anzusehen:

Die von R. Schmitt zuerst beobachtete eigenartige Wirkung des Chlor ist nicht auf das Carbonylamidophenol beschränkt, sie erstreckt sich auch auf alle bisher dargestellten Derivate dieses Körpers, in welchen Wasserstoff des Phenylen ersetzt ist. —

Sämmtliche Thatsachen rechtfertigen die Anschauung, dass die resultirenden Produkte als Abkömmlinge des Chlorstickstoff zu betrachten seien. —

Beim Chloriren von Carbonylamidophenol entstehen nur Gemenge von Chlorimiden, die einzelnen Glieder der Gruppe werden aus den substituirten Carbonylamidophenolen gewonnen. —

Die Chlorimide sind ebenso zersetzliche wie wenig reaktionsfähige Substanzen.